



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : C08F 6/24, 6/10, 126/04</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/11304</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Oktober 1990 (04.10.90)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/00408</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 1990 (14.03.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 39 08 803.0 17. März 1989 (17.03.89) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MOENCH, Dietmar [DE/DE]; Akazienweg 7, D-6940 Weinheim (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-6703 Limburgerhof (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; padding: 5px;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/00408</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 1990 (14.03.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 39 08 803.0 17. März 1989 (17.03.89) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MOENCH, Dietmar [DE/DE]; Akazienweg 7, D-6940 Weinheim (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-6703 Limburgerhof (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/00408</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 14. März 1990 (14.03.90)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: P 39 08 803.0 17. März 1989 (17.03.89) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : MOENCH, Dietmar [DE/DE]; Akazienweg 7, D-6940 Weinheim (DE). HARTMANN, Heinrich [DE/DE]; Weinheimer Strasse 46, D-6703 Limburgerhof (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			
<p>(54) Title: PROCESS FOR REDUCING THE RESIDUAL MONOMER CONTENT OF DIALLYL AMMONIUM SALT POLYMERS</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REDUZIERUNG DES RESTMONOMERGEHALTS VON DIALLYLAMMONIUMSALZ-POLYMERISATEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for reducing the residual monomer content of diallyl ammonium salt polymers obtainable in the form of finely divided bead polymers by the reversed suspension polymerisation method by treating the bead polymers with a solvent, in which the polymers are virtually insoluble but in which the residual monomers dissolve readily, and isolating the bead polymers.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Verfahren zur Reduzierung des Restmonomergehalts von Diallylammoniumsalz-Polymerisaten, die nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation in Form feinteiliger Perlpolymerisate erhältlich sind, durch Behandlung der Perlpolymerisate mit einem Lösemittel, in dem die Polymerisate praktisch nicht löslich sind und in dem sich die Restmonomeren gut lösen, und Isolieren der Perlpolymerisate.</p>				

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MR	Mauritanien
BB	Barbados	FR	Frankreich	MW	Malawi
BE	Belgien	GA	Gabon	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BJ	Benin	IT	Italien	SD	Sudan
BR	Brasilien	JP	Japan	SE	Schweden
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

WO 90/11304

PCT/EP90/00408

Verfahren zur Reduzierung des Restmonomergehalts von Diallylammoniumsalz-Polymerisaten

Beschreibung

5

Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten von Diallylammoniumhalogeniden, insbesondere von Diallyldimethylammoniumchlorid, sind bekannt, vgl. US-PS 2926161, US-PS 2982749, US-PS 3288770, US-PS 3461163, US-PS 4092467, US-PS 4742134 und EP-A-0290753. Die Polymerisate, die nach den Verfahren
10 der vorstehend genannten Literaturstellen hergestellt werden, enthalten noch größere Mengen an Restmonomeren, z.B. bis zu 10 Gew.-%. Auch die nach dem Verfahren der US-PS 4742134 herstellbaren Polymerisate aus Diallyldimethylammoniumchlorid enthalten im günstigsten Fall immerhin noch etwa 1 Gew.-% Restmonomer. Gemäß der Lehre der US-PS 4742134 wird die Poly-
15 merisation von Dialkyldiallylammoniumverbindungen in Gegenwart von Fluoridionen durchgeführt, die eine Erhöhung des Monomerumsatzes bei der Polymerisation und eine Erhöhung des Molekulargewichts der Polymerisate bewirken.

20 Aus der EP-A-0290753 ist ein Verfahren zur Herstellung von perlförmigen Polymerisaten aus wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren durch umgekehrte Suspensionspolymerisation in einer wäßrigen Lösung der Monomeren in einer inerten hydrophoben Flüssigkeit in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren und Schutzkolloiden bekannt. Als wasserlösliche
25 ethylenisch ungesättigte Monomere kommen auch Diallyldialkylammoniumhalogenide in Betracht. Als Schutzkolloide werden dabei speziell hergestellte Pfpfropolymerisate eingesetzt. Nach diesem Verfahren sind feinteilige Perlpolymerisate erhältlich.

30 Hauptanwendungsgebiet der Polydiallylammoniumchloride ist die Verwendung als Flockungsmittel für Abwässer von Kläranlagen und als Schlamm- wässerungsmittel. Bei diesen Anwendungen sind höhere Restmonomergehalte unerwünscht, weil sie das Abwasser belasten.

35 Aufgabe der Erfindung ist es, Polymerisate von Diallylammoniumsalzen zur Verfügung zu stellen, die sich durch einen besonders niedrigen Restmonomergehalt auszeichnen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem Verfahren zur Reduzierung des
40 Restmonomergehalts von Diallylammoniumsalz-Polymerisaten, die nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation in Form feinteiliger Polymerisate erhältlich sind, gelöst, wenn man die feinteiligen Perlpolymerisate ohne Veränderung der Morphologie der Teilchen mit einem Lösemittel behandelt, in dem die Polymerisate praktisch nicht löslich sind

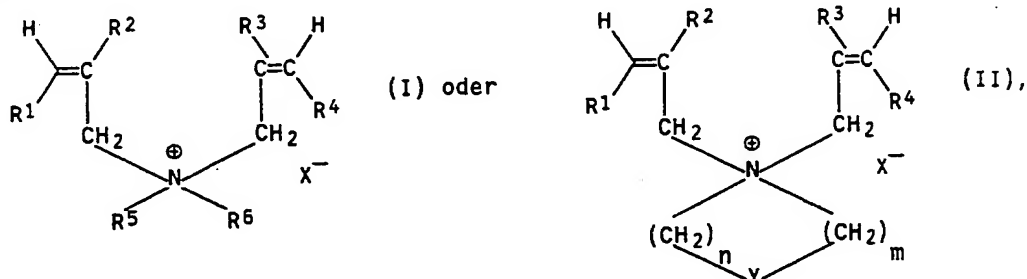
WO 90/11304

PCT/EP90/00408

2

und in dem sich die Restmonomeren gut lösen, und danach die so behandelten Perlpolymerisate isoliert. Überraschenderweise läßt sich auf die beschriebene Art nur der Restmonomergehalt von Perlpolymerisaten erniedrigen, die durch umgekehrte Suspensionspolymerisation erhältlich sind. Trocknet man beispielsweise eine handelsübliche wäßrige Lösung von Polydiallyldimethylammoniumchlorid und versucht, das getrocknete Polymerisat mit Ethanol, Dimethylsulfoxid oder N-Methylpyrrolidon zu extrahieren, so tritt dabei eine starke Quellung des Polymeren ein. Dieser Effekt wird auch dann beobachtet, wenn man eine wäßrige Lösung eines Perlpolymerisats bis zur Trocknung eindampft und dann versucht, das getrocknete pulverförmige Produkt mit einem der genannten Lösemitteln zu behandeln. Auch in diesem Fall quillt das Polymerisat sehr stark.

Erfindungsgemäß wird der Restmonomergehalt von Diallylammoniumsalz-Polymerisaten erniedrigt, die nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation herstellbar sind, wobei man die bei der Polymerisation direkt anfallenden Perlpolymerisate mit einem Wassergehalt von höchstens 20, bevorzugt 0 bis 15 Gew.-% der erfindungsgemäßen Behandlung unterwirft. Diese Behandlung kann direkt im Anschluß an die Polymerisation oder auch nach einer Lagerung der Perlpolymerisate erfolgen. Geeignete Diallylammoniumverbindungen haben beispielsweise die allgemeinen Formeln



in denen X^- für ein Halogenidion, wie Chlorid-, Fluorid-, Bromid- und Iodid- oder ein Hydroxid-, Nitrat-, Sulfat-, Methosulfat-, Hydrogensulfat- oder Dihydrogenphosphation steht, n und m ganze Zahlen von 1 bis 2, vorzugsweise $n = m = 2$,

$\text{Y} = \text{N-Methyl}, \text{N-Ethyl}$, vorzugsweise für ein Sauerstoffatom oder eine CH_2 -Gruppe, und

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ und R^4 jeweils ein Wasserstoff oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und R^5 und R^6 H oder einen Alkylrest, der geradkettig oder verzweigt sein kann, mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder einen Aryl- und/oder Benzylrest bedeuten.

WO 90/11304

PCT/EP90/00408

3

Derartige diolefinisch ungesättigte Monomere sind z.B. Dimethyldiallyl-ammoniumchlorid, Dimethyldiallylammoniumbromid, Diethyldiallylammoniumchlorid, Methyl-tert.-butyldiallylammoniummethosulfat, Methyl-n-propyldiallylammoniumchlorid, Dimethyldiallylammoniumhydrogensulfat, Dimethyl-5 diallylammoniumdihydrogenphosphat, Di-n-butyl-diallylammoniumbromid, Diallylpiperidiniumbromid, Diallylpyrrolidiniumchlorid und Diallylmorpholiniumbromid sowie Diallylamindihydrochlorid oder Diallylamindihydrobromid.

10 Von den genannten Monomeren wird vorzugsweise Diallyldimethylammoniumchlorid eingesetzt. Die oben genannten Monomeren können entweder allein oder in Mischung untereinander nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation zu feinteiligen Perlpolymerisaten polymerisiert werden.

15

Die Verbindungen der Formeln I und II können jedoch auch mit anderen wasserlöslichen ethylenisch ungesättigten Monomeren nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation copolymerisiert werden. Die Copolymerisate können die Monomeren der Formeln I und II in jedem beliebigen

20 Verhältnis einpolymerisiert enthalten. Geeignete Comonomere sind beispielsweise C₃- bis C₅-Carbonsäuren, wie Acrylsäure oder Methacrylsäure, Diamide der genannten Carbonsäuren, wie Acrylamid und Methacrylamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid oder C₁- bis C₄-Alkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure. Copolymerisate dieser Art
25 können beispielsweise 0,1 bis 99,9 Gew.-% einer Verbindung der Formeln I oder II, vorzugsweise Diallyldimethylammoniumchlorid und 99,9 bis 0,1 Gew.-% Acrylamid oder Acrylsäure einpolymerisiert enthalten.

Die Polymerisation der wasserlöslichen Monomeren kann auch in Gegenwart
30 von Vernetzern vorgenommen werden. Die Vernetzer enthalten mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen. Geeignete Vernetzer sind beispielsweise N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate und Polyethylenglykoldimethacrylate, die sich jeweils von Polyethylenglykolen eines Molekulargewichts von 126 bis 8.500 ableiten, Trimethylol-
35 propantriacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Butandiololdiacrylat, Hexandiololdiacrylat, Hexandiololdimethacrylat, Diacrylate und Dimethacrylate von Blockcopolymerisaten aus Ethylenoxid und Propylenoxid, zweifach bzw. dreifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid
40 und/oder Propylenoxid an Trimethylolpropan, mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte mehrwertige Alkohole, wie Glycerin oder Pentaerythrit, Triallylamin, Tetraallylethylendiamin, Divinylbenzol, Diallylphthalat, Polyethylenglykoldivinylether, Trimethylolpropandiallylether, Polyethylenglykoldivinylether, Butandiol-

WO 90/11304

PCT/EP90/00408

4

divinylether, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylethylenharnstoff und/oder Triallylmonoalkylammoniumsalze, wie z.B. Triallylmethylammoniumchlorid. Vorzugsweise setzt man wasserlösliche Vernetzer ein, z.B. N,N'-Methylen-bisacrylamid, Polyethylenglykoldiacrylate, Polyethylenglykoldimethacrylate, Pentaerythrittriallylether und/oder Divinylharnstoff. Die Vernetzer werden in einer Menge von 0,001 bis 5, vorzugsweise 0,01 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation eingesetzte Monomerenmischung, verwendet.

- 10 Um die Monomeren zu polymerisieren, löst man sie zunächst in Wasser. Die Konzentration der Monomeren in der wäßrigen Lösung beträgt 15 bis 80, vorzugsweise 35 bis 65 Gew.-%. Die wäßrige Lösung wird dann unter Bildung einer Suspension in einer inerten hydrophoben Flüssigkeit verteilt. Als inerte hydrophobe Flüssigkeiten können praktisch alle mit Wasser nicht
- 15 mischbaren Flüssigkeiten verwendet werden, die nicht in die Polymerisation eingreifen. Vorzugsweise verwendet man hierfür aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe oder Mischungen aus aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Geeignete aliphatische Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Nonan, Decan, Cyclohexan,
- 20 Decalin, Methylcyclohexan, Isooctan und Ethylcyclohexan. Aromatische Kohlenwasserstoffe, die als hydrophobe Flüssigkeit bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation verwendet werden, sind beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol und Isopropylbenzol. Daneben ist es selbstverständlich auch möglich, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrachlorethan, Hexachlor-
- 25 ethan, Trichlorethan und Chlorbenzol zu verwenden. Vorzugsweise verwendet man Cyclohexan oder aliphatische Kohlenwasserstoffe eines Siedebereiches von 60 bis 120 °C.

Die umgekehrte Suspensionspolymerisation erfolgt in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren. Hierfür verwendet man die üblichen radikalischen

30 Initiatoren, wie Peroxide, Hydroperoxide, Redoxkatalysatoren und Azoverbindungen. Vorzugsweise verwendet man wasserlösliche Polymerisationsinitiatoren, wie Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat, 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azo-bis-(N,N'-dimethylenisobutyramidin)-dihydrochlorid und 4,4'-Azo-bis-(4-cyanpentan-

35 säure).

Die umgekehrte Suspensionspolymerisation wird in der Weise durchgeführt, daß man eine wäßrige Lösung mindestens eines wasserlöslichen Monomeren in

40 einer inerten hydrophoben Flüssigkeit suspendiert, so daß eine Wasser-in-Öl-Suspension entsteht. Um diese Suspension zu stabilisieren, benötigt man ein geeignetes Schutzkolloid. Gemäß der EP-A-0290753 werden als Schutzkolloid Pffropfpolymerisate eingesetzt, die erhältlich sind durch Pffropfen von Polymerisaten A), die

WO 90/11304

PCT/EP90/00408

5

- a) 40 bis 100 Gew.-% monovinylaromatischen Monomeren,
- b) 0 bis 60 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 6 C-Atomen, Maleinsäureanhydrid und/oder Itaconsäureanhydrid und
- 5 c) 0 bis 20 Gew.-% anderen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

einpolymerisiert enthalten, und wobei die Polymerisate A) ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 500 bis 20 000 und Hydrierjodzahlen (nach DIN 10 53 241) von 1,3 bis 51 aufweisen, mit Monomermischungen aus

- (1) 70 bis 100 Gew.-% Acrylsäureester und/oder Methacrylsäureester von 1 bis 20 C-Atome enthaltenden einwertigen Alkoholen,
- 15 (2) 0 bis 15 Gew.-% monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 6 C-Atomen, Maleinsäureanhydrid und/oder Itaconsäureanhydrid,
- (3) 0 bis 10 Gew.-% Acrylsäuremonoester und/oder Methacrylsäuremonoester von mindestens 2-wertigen Alkoholen,
- 20 (4) 0 bis 15 Gew.-% monovinylaromatischen Monomeren und
- (5) 0 bis 7,5 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid mit der Maßgabe, daß die Summe der Gewichtsprocente (1) bis (5) immer 100 beträgt,

25 bei Temperaturen bis zu 150°C in einem inerten hydrophoben Verdünnungsmittel in Gegenwart von Polymerisationsinitiatoren, wobei die Monomeren in einer Menge von 97,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Mischung aus Polymerisat A) und Monomeren, eingesetzt werden.

30

Die aus der EP-A-0290753 bekannten Schutzkolloide werden vorzugsweise bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation zur Herstellung der Perlpolymerisate verwendet. Außerdem können die bisher gebräuchlichen Schutzkolloide bei der Herstellung der Perlpolymerisate nach dem Verfahren der

35 umgekehrten Suspensionspolymerisation eingesetzt werden. In diesem Zusammenhang sei lediglich beispielhaft auf die in der US-PS 4164613 beschriebenen Schutzkolloide hingewiesen, die durch Polymerisieren von Mischungen aus 60 bis 99,9 Gew.-% Dicyclopentadien mit 0 bis 30 Gew.-% Styrol und 0,1 bis 10 Gew.-% Maleinsäureanhydrid erhältlich sind. Diese

40 Schutzkolloide sind in inerten hydrophoben organischen Flüssigkeiten, die bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation als Dispersionsmedium verwendet werden, löslich und haben ein Zahlenmittel des Molekulargewichts von 400 bis 5000 und Jodzahlen von 30 bis 200. Die Schutzkolloide werden bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation im allgemeinen in Mengen von

WO 90/11304

PCT/EP90/00408

6

0,01 bis 5,5, vorzugsweise 0,2 bis 1,5 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetzten Monomeren, angewendet.

Bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation beträgt das Verhältnis der Gewichtsanteile hydrophober Flüssigkeit zu wäßriger Phase bei der Wasser-in-Öl-Suspension beispielsweise 10:1 bis 1:3, vorzugsweise 5:1 bis 1:1. Man erhält perlfförmige Polymerisate, die durch azeotropes Entfernen des Wassers und Abtrennen der Ölphase als trockene Produkte anfallen. Die Polymerisate können nach dem azeotropen Entwässern gegebenenfalls noch in Trocknern, z.B. im Trockenschrank, bei höheren Temperaturen getrocknet werden. Der Durchmesser der Perlpolymerisate beträgt 10 bis 1000, vorzugsweise 50 bis 250 µm. Je nach Trocknungsgrad der Perlpolymerisate beträgt der Feststoffgehalt der Perlpolymerisate 70 bis 100, vorzugsweise 80 bis 95 Gew.-%. Der Feststoffgehalt der Teilchen umfaßt den Gehalt an Polymer und nicht polymerisierten Monomeren. Die so hergestellten Perlpolymerisate enthalten in aller Regel noch etwa 1 bis etwa 7 Gew.-% an restlichen Monomeren. Sie haben K-Werte von 50 bis 200, vorzugsweise 60 bis 150.

Um den Restmonomergehalt der Perlpolymerisate zu reduzieren, behandelt man die feinteiligen Polymerisate, die bei der umgekehrten Suspensionspolymerisation anfallen und die zumindest - wie bei diesem Verfahren üblich - azeotrop getrocknet worden sind, ohne Veränderung der Morphologie der Teilchen mit einem Lösemittel, in dem die Polymerisate praktisch nicht löslich sind und in dem sich die Restmonomeren gut lösen. Gut löslich bedeutet in diesem Zusammenhang, daß sich mindestens 5, vorzugsweise mindestens 50 g Restmonomere in 1 kg Lösemittel lösen. Nach dieser Behandlung werden die Perlpolymerisate isoliert, z.B. aus einer Suspension, in dem man die Perlpolymerisate abfiltriert und anschließend trocknet. Die Auswahl der Lösemittel hängt naturgemäß mit der Löslichkeit der jeweils hergestellten Polymerisate zusammen. So kommen beispielsweise für die Reduzierung des Restmonomergehalts von perlfförmigen Polymerisaten aus Diallyldimethylammoniumchlorid insbesondere Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Gemische der genannten Lösemittel in Betracht. Als Lösemittel kommen jedoch auch Gemische aus mindestens einem der genannten Lösemittel mit solchen Lösemitteln in Betracht, die weder das Polymere noch das Monomere gut lösen, wie beispielsweise Isopropanol, N-Dimethylformamid, Aceton oder Dioxan. Es muß dabei jedoch sicher gestellt sein, daß der Anteil der zuletzt genannten Lösemittel nicht so hoch ist, daß eine Extraktion unterbunden wird. Geeignet sind beispielsweise Lösemittelgemische aus Ethanol und Isopropanol, Ethanol und Aceton oder Dioxan, Dimethylsulfoxid und Aceton oder Dioxan und N-Methylpyrrolidon und Isopropanol, Aceton oder

WO 90/11304

PCT/EP90/00408

7

Dioxan. Der Anteil von Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, Dimethylsulfoxid und N-Methylpyrrolidon in Mischungen mit anderen Lösemitteln beträgt mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 70 Gew.-%. Zur Reduzierung des Restmonomergehalts in Perlpolymerisaten, die Diallyldimethylammonium-
5 chlorid einpolymerisiert enthalten oder daraus bestehen, hat sich Ethanol als besonders vorteilhaftes Lösemittel erwiesen. Das Verhältnis der Gewichtsanteile Lösemittel:Perlpolymerisat beträgt 1:1 bis 100:1, bevorzugt 2:1 bis 5:1.

10 Um den Restmonomergehalt der in Betracht kommenden Perlpolymerisate zu reduzieren, kann man die Polymerisate entweder in dem in Betracht kommenden Lösemittel aufschlämmen und das Lösemittel einige Zeit einwirken lassen und abtrennen oder man extrahiert die restlichen Monomeren in einer dafür gebräuchlichen Extraktionsapparatur. Die Einwirkungszeit des Löse-
15 mittels liegt bei etwa einer Stunde. Vorzugsweise läßt man die Lösemittel mindestens 5, besonders bevorzugt mindestens 8 Stunden auf die Perlpolymerisate einwirken. Die Temperatur, bei der die Lösemittel auf die Perlpolymerisate einwirken kann in einem weiten Bereich schwanken, z.B. zwischen 0 und 100, vorzugsweise zwischen 20 und 50°C betragen.

20 Durch die erfindungsgemäße Behandlung der perlförmigen Polymerisate der Verbindungen der Formel I und II gelingt es, den Restmonomergehalt in den perlförmigen Polymerisaten auf etwa 0,02 Gew.-% abzusenken. Die dabei resultierenden Polymerisate werden beispielsweise als Flockungsmittel für
25 Abwässer von Kläranlagen, als Schlammentwässerungsmittel, bei der Aufbereitung von Rohkohle und bei der Papierherstellung verwendet. Niedrigmolekulare Polymerisate, deren K-Werte bis etwa 60, vorzugsweise 10 bis 40, betragen, sind Dispergiermittel, die beispielsweise zum Dispergieren von Pigmenten für Papierstreichmassen einsetzbar sind.

30 Die Prozentangaben in den Beispielen sind Gewichtsprozent. Die K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 48 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in 5 gew.-%iger Natriumchloridlösung bei einer Polymerkonzentration von 0,1 Gew.-% und einer Temperatur von 25°C bestimmt.

35 Die in den Beispielen verwendeten perlförmigen Polymerisate des Diallyldimethylammoniumchlorids wurden nach dem aus der EP-A-0290753 bekannten Verfahren hergestellt. Die Kenngrößen der eingesetzten Polymerisate sowie der Restmonomergehalt sind in der Tabelle angegeben.

40 Der Restmonomergehalt wurde mittels High Performance Liquid Chromatography (HPLC) bestimmt. Die verwendete Säule war μ -Bondapak-NH₂ (Maße 300x4 mm)

WO 90/11304

PCT/EP90/00408

8

der Firma Waters. Das Laufmittel setzte sich zusammen aus 1000 Volumenteilen Acetonitril, 15 Volumenteilen 85 gew.-%iger Phosphorsäure und 5 Volumenteilen Wasser. Der Fluß betrug 1,5 ml/min. Die Temperatur betrug 45°C. Als Detektor wurde ein LC 75 von Perkin Elmer (Wellenlänge 195 nm, 5 Auflösung 0,05 AUFS) benutzt. Die Nachweisgrenze lag bei ca. 0,01 Gew.% \approx 100 ppm.

Beispiele 1 bis 6

- 10 Die in der Tabelle jeweils angegebenen Perlpolymerisate hatten einen mittleren Teilchendurchmesser von 150 μ m. Jeweils 100 g des perlformigen Polydiallyldimethylammoniumchlorids wurden in 300 g Ethanol suspendiert und bei einer Temperatur von 25°C über einen Zeitraum von 8 Stunden gerührt. Danach wurde das Perlpolymerisat abfiltriert, mit 50 g Ethanol gewaschen und 10 Stunden bei einer Temperatur von 50°C im Vakuumtrockenschrank bei einem Druck von 20 mbar getrocknet. Die nach der Behandlung im Perlpolymerisat verbliebenen Restmonomergehalte sind in Tabelle 1 angegeben.

20 Tabelle 1

Bsp.	K-Wert	$\bar{M}_w/10^6$ 1)	[η] 2)	vor der Behandlung		nach der Behandlung	
				FG 3)	DADMAC 4)	FG 3)	DADMAC
				%	%	%	%
25							
1	67	0,17	0,94	83,4	5,1	82,7	0,08
2	103	0,93	2,44	87,8	5,9	87,1	0,03
3	111	1,70	2,79	90,9	2,7	90,7	<0,02
30 4	125	1,80	3,24	90,0	5,4	89,5	<0,02
5	131	2,00	3,61	89,5	5,1	89,0	0,02
6	131	2,00	3,61	92,9	2,0	92,8	<0,02

1) Gewichtsmittel in g/mol (bestimmt durch Lichtstreuung)

35 2) Grenzviskosität in dl/g in 5 gew.-%iger Kochsalzlösung bei 25°C

3) Feststoffgehalt des Polymerisates in Gew.-%

4) % DADMAC bezogen auf einen Feststoffgehalt von 100 Gew.-%

DADMAC = Diallyldimethylammoniumchlorid

40 Vergleichsbeispiel 1

300 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen Lösung des im Beispiel 1 beschriebenen Polydiallyldimethylammoniumchlorids mit einem Restmonomergehalt an DADMAC

WO 90/11304

PCT/EP90/00408

9

von 5,1 % wurden in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 20 mbar getrocknet und der Rückstand gemahlen. Man erhielt ein pulverförmiges Produkt mit einem Feststoffgehalt von 95,1% und einer mittleren Teilchengröße von 150 µm. Die Anteile mit Korngrößen unterhalb 5 von 50 µm wurden ausgesiebt. 50 g des feinteiligen Polymerisats wurden in Ethanol suspendiert und bei 25°C gerührt. Bereits nach einer Stunde beobachtete man, daß die Teilchen stark gequollen waren. Nach zwei Stunden Einwirkungszeit konnte die viskose Lösung nur noch sehr schlecht gerührt werden. Es war somit nicht möglich, den Restmonomergehalt des Polymerisats 10 zu erniedrigen.

Vergleichsbeispiel 2

5 g des im Beispiel 2 beschriebenen Perlpolymerisats mit einem 15 Restmonomergehalt von 5,9 % wurden in 100 g destilliertem Wasser gelöst, die Lösung im Trockenschrank getrocknet und der Rückstand bei einem Feststoffgehalt von 93,3% wie im Vergleichsbeispiel 1 in Ethanol suspendiert. Auch hier erhielt man nach einer Einwirkungszeit von zwei Stunden eine viskose, quellkörperhaltige Lösung. Der Restmonomergehalt an 20 Diallyldimethylammoniumchlorid konnte nicht reduziert werden.

Wie die Vergleichsbeispiele zeigen, hat die Morphologie der Polymerteilchen, die mit einem Lösemittel behandelt werden, einen entscheidenden Einfluß auf die Entfernbarekeit der Restmonomeren. Aus 25 perlförmigen Polymerisaten, die zwar nach dem Verfahren der umgekehrten Suspensionspolymerisation hergestellt worden sind und deren Morphologie entweder durch Mahlen oder durch Auflösen in Wasser und Trocknen der wäßrigen Lösung verändert wurde, gelingt es nicht, die restlichen Monomeren zu extrahieren.

30

35

40

WO 90/11304

PCT/EP90/00408

10

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduzierung des Restmonomergehalts von Diallylammonium-
salz-Polymerisaten, die nach dem Verfahren der umgekehrten Suspen-
sionspolymerisation in Form feinteiliger Perlpolymerisate erhältlich
5 sind, dadurch gekennzeichnet, daß man die feinteiligen
Perlpolymerisate ohne Veränderung der Morphologie der Teilchen mit
einem Lösemittel behandelt, in dem die Polymerisate praktisch nicht
löslich sind und in dem sich die Restmonomeren gut lösen, und danach
10 die so behandelten Perlpolymerisate isoliert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Diallyldi-
methyllumoniumchlorid-Polymerisate mit Ethanol, n-Propanol, n-Butanol,
Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder deren Mischungen behandelt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man
Ethanol als Lösemittel einsetzt.

20

25

30

35

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/00408

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl. ⁵ C 08 F 6/24, 6/10, 126/04		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl. ⁵	C 08 F	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with Indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
A	US, A, 3288770 (GEORGE B. BUTLER) 29 November 1966, see column 2, line 5 - line 25; column 10, line 49 - line 60, abstract examples I-III	1-3
A	US, A, 3461163 (JERRY E. BOOTHE) 12 August 1969, see abstract, claim 1	1
A	EP, A1, 0103698 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 28 March 1984, see page 4, line 12 - line 15, abstract	1
<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report	
5 June 1990 (05.06.90)	14 June 1990 (14.06.90)	
International Searching Authority	Signature of Authorized Officer	
European Patent Office		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 90/00408

SA 35047

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 07/05/90
The European Patent office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3288770	29/11/66	BE-A- 672370	16/05/66
		CH-A- 506312	30/04/71
		DE-A-B-C 1595179	25/06/70
		FR-A- 1485533	00/00/00
		GB-A- 1037028	00/00/00
		GB-A- 1084540	00/00/00
		NL-A- 6514783	18/05/66

US-A- 3461163	12/08/69	NONE	

EP-A1- 0103698	28/03/84	CA-A- 1206695	24/06/86
		JP-A- 59068315	18/04/84
		US-A- 4452957	05/06/84

For more details about this annex : see Official Journal of the European patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/00408

I. KLASSEIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) ⁶		
Nach der internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.Cl. ⁵ C 08 F 6/24, 6/10, 126/04		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.Cl. ⁵	C 08 F	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN ⁹		
Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
A	US, A, 3288770 (GEORGE B. BUTLER) 29 November 1966, siehe Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 25; Spalte 10, Zeile 49 - Zeile 60, Zusammenfassung Beispiel I-III --	1-3
A	US, A, 3461163 (JERRY E. BOOTHE) 12 August 1969, siehe Zusammenfassung, Anspruch 1 --	1
A	EP, A1, 0103698 (NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION) 28 März 1984, siehe Seite 4, Zeile 12 - Zeile 15, Zusammenfassung --	1
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
5. Juni 1990	14.06.90	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	MBS. TAZELAKK	

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

PCT/EP 90 00408
SA 250-7

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 05.06.90.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 3288770	29/11/66	BE-A- 672370	16/05/66
		CH-A- 506312	30/04/71
		DE-A-B-C 1595179	25/06/70
		FR-A- 1485533	00/00/00
		GB-A- 1037028	00/00/00
		GB-A- 1084540	00/00/00
		NL-A- 6514783	18/05/66

US-A- 3461163	12/08/69	NONE	

EP-A1- 0103698	28/03/84	CA-A- 1206695	24/06/86
		JP-A- 59068315	18/04/84
		US-A- 4452957	05/06/84

EPO FORM P047

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82